



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

REC'D 26 APR 2004

WIPO

PCT

출원번호 : 10-2004-0023749  
Application Number

출원년월일 : 2004년 04월 07일  
Date of Application APR 07, 2004

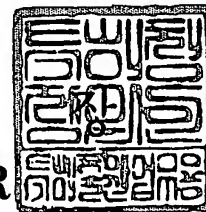
출원인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004 년 04 월 08 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2004.04.07
【발명의 명칭】	이중막 또는 삼중막 구조를 갖는 토너
【발명의 영문명칭】	Toner Having Bi-layer or Triple-layer
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	조인제
【대리인코드】	9-1999-000606-6
【포괄위임등록번호】	2002-060700-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정우철
【성명의 영문표기】	JUNG, Woo Cheul
【주민등록번호】	730306-1850540
【우편번호】	680-010
【주소】	울산광역시 남구 신정동 937-15
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이웅기
【성명의 영문표기】	LEE, Woong Ki
【주민등록번호】	630501-1450825
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 엘지화학아파트 8동 307호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	윤태희
【성명의 영문표기】	YOUN, Tae Hee
【주민등록번호】	730708-1471823

102-23749

출력 일자: 2004/4/16

【우편번호】 302-122  
【주소】 대전광역시 서구 둔산2동 동지아파트 102동 805호  
【국적】 KR  
【우선권주장】  
【출원국명】 KR  
【출원종류】 특허  
【출원번호】 10-2003-0021801  
【출원일자】 2003.04.08  
【증명서류】 미첨부  
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인  
조인제 (인)  
【수수료】  
【기본출원료】 0 면 38,000 원  
【가산출원료】 36 면 0 원  
【우선권주장료】 1 건 20,000 원  
【심사청구료】 0 항 0 원  
【합계】 58,000 원

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 이중막 또는 삼중막구조를 갖는 토너에 관한 것으로, 토너에 친수성 단량체 또는/및 친수성 고분자를 첨가, 중합함으로써 안료와 전하조절제를 고해상도의 토너실현에 가장 적합하게 위치시키며, 또한 극성 그래프팅제를 이용하여 얇은 층을 형성함으로써 중합토너에서 사용되고 있는 왁스의 종류나 양에 구애 받지 않고 고해상도의 토너를 용이하게 제작할 수 있으며, 장기 보존성 뿐만 아니라 수분에 대한 영향을 최소화시킬 수 있는 효과가 있다.

## 【대표도】

도 1

## 【색인어】

토너입자, 친수성 단량체, 친수성 고분자, 극성 그래프팅제, 전하조절제

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

이중막 또는 삼중막 구조를 갖는 토너{Toner Having Bi-layer or Triple-layer}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 이중막 구조를 갖는 토너입자를 나타낸 개략적인 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 삼중막 구조를 갖는 토너입자를 나타낸 개략적인 모식도이다.

도 3은 실시예 1~4 및 비교예 1~2에서 제조된 토너 입자의 크기를 멀티사이저 쿨터 카운터를 사용하여 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 2~4 및 비교예 3~5에서 제조된 토너 입자의 형상을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 사용하여 측정한 결과를 나타낸 사진이다.

## \*도면의 주요한 부호에 대한 간단한 설명\*

1 : 삼중막 구조를 갖는 토너입자의 첫번째 막 (안료와 전하조절제의 낮은 농도 분포-소프트층)

2 : 삼중막 구조를 갖는 토너입자의 두번째 막 (안료, 전하조절제 밀집-극성고분자층)

3 : 삼중막 구조를 갖는 토너입자의 세번째 막 (얇은 두께의 껍질 형성-리지드층)

4 : 이중막 구조를 갖는 토너입자의 첫번째 막 (안료, 전하조절제 표면에 밀집-소프트층)

5 : 이중막 구조를 갖는 토너입자의 두번째 막 (얇은 두께의 껍질 형성-리지드층)

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <11> 본 발명은 이중막 또는 삼중막 구조를 갖는 내후성이 우수한 토너에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 토너에 친수성 단량체 또는 친수성 고분자를 첨가 중합함으로써 안료와 전하조절제를 고해상도의 토너실현에 가장 적합하게 위치시키며, 또한 극성 그래프팅제를 이용하여 얇은 층을 형성함으로써 중합토너에 사용되는 왁스의 종류나 양에 구애 받지 않고 고해상도의 토너 제작이 매우 용이해지며 장기 보존성 뿐만 아니라 수분에 대한 영향을 최소화 시킬 수 있는 이중막 또는 삼중막 구조를 갖는 내후성이 우수한 토너에 관한 것이다.
- <12> 일반적으로 토너는 전자 사진 현상 및 정전기적 프린터, 복사기 등에 사용되는 것으로서, 전사작업시 피전사물에 화상을 현상하는 도료를 말한다. 최근 컴퓨터를 이용한 문서작성 등이 일반화됨에 따라 프린터와 같은 화상형성장치의 수요가 급격히 증가하고 있으며, 이에 따라 토너의 사용량 역시 증가되고 있는 실정이다.
- <13> 토너를 제조하는 방법으로는 여러 가지가 있다.
- <14> 가장 널리 알려진 일반적인 방법인 용융-혼합 공정은, 수지와 안료를 함께 넣고 용융-혼합 혹은 압출한 후 분쇄하고 분급하여 토너 입자를 제조한다. 그러나 이 공정에 의해 제조된 토너 입자는 입경의 분포가 넓고, 뾰족한 모서리를 가지는 등, 매우 불규칙한 형상을 가지기 때문에 하전성이나 흐름성이 좋지 않은 문제점이 있었다.
- <15> 이러한 문제를 해결하기 위하여 중합법에 의한 구형의 토너입자를 제조하는 방법이 제시되었다. 상기 중합법에 의한 구체적인 방법으로는 에멀전 중합법과 현탁 중합법이 알려져 있

는데, 에멀전 중합법은 생성된 토너의 입경이 매우 작아서 사용자가 이를 흡입하게 될 경우 인체에 매우 유해하기 때문에 현재에는 현탁 중합에 의한 방법이 선호되고 있다.

<16> 현탁 중합에 의해 제조되는 방법은, 미합중국 특허 등록번호 제6,337,169호에 개시되어 있는바, 이 특허에서 주장하는 바는 안료가 일정부분 왁스에 녹아 있어야 토너가 고온 용착을 할 때 왁스가 빠른 속도로 용융되기 때문에 왁스에 포함되어 있는 안료가 왁스와 함께 빠르게 화상을 형성하여 고화질의 화상을 형성할 수 있다는 것이다. 이때의 왁스의 구조는 바인더 중심부에서 하나 또는 몇 개의 큰 구 형태를 이루며, 전체적으로 씨-아일랜드-씨의 형태를 취한다. 하지만 이러한 구조를 가지기 위해서는 바인더에 사용되는 왁스의 종류 또한 한정되어야만 하는 문제점이 있었다. 또한 토너 내 안료가 왁스에 일정부분 녹아있고 나머지는 바인더에 분산되어있거나 아니면 안료 전체가 바인더에 고루 분산되어 있는 형태를 취하게 될 뿐 아니라, 토너의 대전 특성에서 가장 중요한 역할을 하는 전하조절제 역시 효율적으로 바깥쪽으로 위치 시키지 못하는 문제점이 있었다. 또한 토너표면에 전하량을 높인다 하더라도, 높아진 전하량에 따른 과대 수분흡수의 문제점도 여전히 남아있다.

<17> 즉, 고화질의 형상을 형성하기 위하여, 왁스의 종류에 상관없이 토너에서의 전하조절제 표면농도를 높이며, 이에 따른 수분흡수를 막는 토너입자의 개발이 계속해서 요구되고 있는 실정이다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<18> 본 발명은 앞서 설명한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 더욱 효율적으로 해결하기 위하여 제공된 것으로서, 본 발명의 목적은 먼저 바인더수지 단량체, 분자량조절제, 안료, 전하조절제, 분산제, 음이온성 계면활성제, 왁스, 극성 그라프팅제(polar grafting agent) 및 친수성 단량체를 현탁중합하여 코어를 제조함으로써 전하 조절제와 안료의 위치를 표면쪽으로 위치하

게 하여 높은 대전효과와 높은 색농도 (I.D, Image density)를 구현함과 동시에 친수성 단량체를 사용함으로 문제가 되어지는 장기보존성과 흡수성 문제를 해결하기 위하여 코어 위에 딱딱한 부분의 셀을 한번 더 형성하여 제조됨으로써 이중막 구조를 갖게 됨을 특징으로 하는 내후성이 우수한 토너를 제공하는 것이다.

<19> 본 발명의 다른 목적은 바인더수지 단량체, 분자량조절제, 안료, 전하조절제, 분산제, 음이온성 계면활성제, 왁스, 극성 그래프팅제 및 친수성 고분자를 현탁중합하여 제조됨으로써 친수성 고분자가 토너의 바깥쪽을 둘러싸게 되는 이중막 구조를 갖게 된다. 여기에서 이중막을 형성하는 친수성 고분자막에는 안료와 전하조절제가 집중하게 되어 높은 대전효과와 색농도를 가지게 된다. 여기에 장기보존성과 흡수성 문제를 해결하기 위하여 딱딱한 부분의 셀을 한번 더 형성함으로써 삼중막 구조를 갖게 됨을 특징으로 하는 내후성이 우수한 토너를 제공하는 것이다.

<20> 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

#### 【발명의 구성】

<21> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 바인더수지 단량체, 분자량조절제, 안료, 전하조절제, 분산제, 음이온성 계면활성제, 왁스, 극성 그래프팅제(polar grafting agent) 및 친수성 단량체를 현탁중합하여 제조됨으로써 단일막 구조를 갖는 고해상도의 우수한 토너를 제공한다

- <22> 또한, 본 발명은 바인더수지 단량체, 분자량조절제, 안료, 전하조절제, 분산제, 음이온성 계면활성제, 왁스, 극성 그래프팅제(polar grafting agent) 및 친수성 고분자를 현탁중합하여 제조됨으로써 이중막 구조를 갖는 고해상도의 우수한 토너를 제공한다.
- <23> 또한, 본 발명은 바인더수지 단량체, 분자량조절제, 안료, 전하조절제, 분산제, 음이온성 계면활성제, 왁스, 극성 그래프팅제(polar grafting agent) 및 친수성 단량체를 현탁중합하여 단일막 구조를 형성하고, 그 위에 스티렌계 단량체와 가교제를 투입하여 리지드한 층인 셀을 제조하여 이중막 구조를 갖게 되는 고해상도의 내후성이 우수한 토너를 제공한다.
- <24> 또한, 본 발명은 바인더수지 단량체, 분자량조절제, 안료, 전하조절제, 분산제, 음이온성 계면활성제, 왁스, 극성 그래프팅제(polar grafting agent) 및 친수성 고분자를 현탁중합하여 이중막 구조를 형성하고, 그 위에 스티렌계 단량체와 가교제를 투입하여 리지드한 층인 셀을 제조하여 삼중막 구조를 갖게 되는 고해상도의 내후성이 우수한 토너를 제공한다.
- <25> 상기 친수성 단량체가 아크릴산, 메틸메타크릴레이트 및 아세테이트로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.1 내지 20중량부일 수 있다.
- <26> 상기 친수성 고분자가 폴리에스테르계 및 스티렌 아크릴계 고분자로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 극성 고분자이며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.1 내지 20중량부일 수 있다.
- <27> 상기 극성 그래프팅제가 에틸렌 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6 헥사메틸렌 디아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트,

1,1,1,-트리메틸을 프로판 트리아크릴레이트 및 트릴알릴아민으로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.001 내지 10중량부일 수 있다.

<28> 상기 바인더 수지 단량체가 방향족 비닐계, 아크릴레이트계, 메타크릴레이트계, 디엔계, 산성 올레핀계 및 염기성 올레핀계 단량체로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.1 내지 20 중량부일 수 있다.

<29> 상기 안료가 금속 분말형 안료, 금속물 산화형, 카본형, 황화물형, 크롬염형 및 페로 시아니드형으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 무기 안료; 또는 아조형, 산성 염료형, 염기성 염료형, 모단트 염료형, 프탈로시아니, 퀴나크리돈형 및 디옥산형으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 유기안료; 중에서 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 1 내지 100중량부 일 수 있다.

<30> 상기 전하조절제가 니그로신형의 전자 받개 염료, 고지방족의 금속염, 알콕시 아민, 킬레이트, 4차 암모늄염, 알킬아미드, 불소 처리 활성화제 및 나프탈렌산의 금속염으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 양이온성 전하조절제; 또는 전자 받개 유기착물, 염소화된 파라핀, 염소화된 폴리에스테르, 과량의 산을 함유한 폴리에스테르, 구리 프탈로시아닌의 설폰닐아민 및 설폰산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 음이온성 전하조절제; 중에서 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 20중량부일 수 있다.

<31> 상기 분산제가 인산 칼슘염, 마그네슘염, 친수성 실리카, 소수성 실리카 및 콜로이드 실리카로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 무기분산제; 또는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬페놀에테르, 소비탄지방산 에스테르, 폴리옥시알킬렌 지방산 에스테르, 글리세린 지방산 에스테르, 폴리비닐 알코올, 알킬 셀룰로오스 및 폴리 비닐 피롤리돈으로 이루

어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 비이온성 고분자 분산제; 및 폴리아크릴 아미드, 폴리비닐 아민, 폴리비닐 아민 N-옥사이드, 폴리비닐 암모늄염, 폴리디알킬디알릴 암모늄염, 폴리아크릴산, 폴리스티렌 설펜산, 폴리아크릴산염, 폴리스티렌 설펜산염 및 폴리아미노알킬 아크릴산염으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 이온성 고분자 분산제; 로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 수용성 유기 고분자 분산제; 중에서 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 10중량부일 수 있다.

<32> 상기 음이온성 계면활성제가 지방산염, 알킬 황산에스테르염, 알킬아릴 황산 에스테르염, 디알킬 설포숙신산염 및 알킬 인산염으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되며, 함량이 수용액 전체 중량에 대하여 0.001 내지 20중량부일 수 있다.

<33> 상기 왁스가 파라핀 왁스, 아이크로크리스탈린 왁스 및 세레신 왁스로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 석유 정제 왁스; 카르누바 왁스인 천연 왁스; 또는 폴리 에틸렌 및 폴리 프로필렌으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 합성 왁스; 중에서 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 30중량부일 수 있다.

<34> 상기 분자량조절제가 메르캅탄계 화합물로서, t-도데실 메르캅탄 및 n-도데실 메르캅탄으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.1 내지 8중량부일 수 있다.

<35> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

<36> 고화질의 화상을 얻기 위해서는 안료가 수지의 안쪽에 위치한 왁스에 녹아서 수지의 긴 거리를 거쳐 표면으로 나오기보다는 일정한 양 이상의 안료를 바인더의

표면에 위치시켜 프린팅 시, 안료가 제일 짧은 거리의 경로를 통하여 바깥쪽으로 나오게 하는 것이 왁스와 함께 녹아 나오는 것보다 선명한 색의 화질을 얻는데 더욱 효율적이다. 이는 중합 도중 반응기 안에서의 토너입자의 색에서도 선명함의 차이를 육안으로 구별할 수 있다. 또한 안료와 더불어 전하조절제를 토너입자의 바깥면에 위치시킴으로써 종래에 실험적으로 알려진 전하밀도의 양을 적은 양의 전하조절제로도 효율적으로 높은 전하밀도로 형성시킬 수 있다. 이러한 높은 전하 밀도는 프린팅 시 고화질의 형성에 매우 중요한 역할을 한다. 게다가, 여기에 얇은 막을 형성시킴으로써 토너의 장기보존성과 수분에 대한 저항력을 극대화시킬 수 있다. 여기서 얇은 막의 두께는  $3\mu\text{m}$  이하이다.

<37> 본 발명에서는 안료와 전하조절제를 토너 표면에 위치 시키기 위하여, 전형적인 중합토너에서 사용하는 스티렌-아크릴레이트계 단량체 이외에 친수성을 가지는 보조고분자(폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리에스테르 등) 또는 친수성을 가지는 단량체(아크릴산, 아크릴레이트계 단량체 등)를 이용한다. 즉, 현탁중합을 이용한 코어 중합시 일정량의 친수성 단량체 또는 친수성 고분자를 첨가하여 토너의 스티렌-아크릴레이트 바인더 수지 바깥쪽으로 친수성부분을 위치시킴으로써 친수성부분과 안료 및 전하조절제와의 상호작용을 통하여 다량의 안료와 전하조절제를 토너의 표면에 위치시키는 것이다. 하지만 이러한 친수성부분 도입의 가장 큰 문제점은 일정량 이상을 투입할 경우 물과의 친화력으로 인한 토너의 수분흡수로 인해 엉김현상이 일어나고 결국 프린터 시 이용할 수 없게 된다. 따라서, 본 발명은 토너의 엉김현상을 방지하고, 장기보존성을 향상시키기 위하여, 그래프팅제를 새롭게 도입하여 단량체에 포함시켜, 프린팅 시 색상과 전하밀도를 해치지 않는 범위 내의 얇은 막을 코어 표면위로 입힌다. 얇은 막이 입혀진 코어 중합 후에는 다시 단량체를 투입하여 딱딱한 부분의 셀을 형성시키는데, 그래프팅제의 사용으로 셀의 형성이 더욱 효율적이며, 그 결과로 수분에 민감하지 않으면서도 높은 전하

밀도와 선명한 색상을 동시에 만족할 수 있는 토너를 중합할 수 있게 된다. 여기서 그래프팅제를 사용하지 않고 친유성 단량체나 고분자를 투입하여 셀을 만들게 되면 단량체의 코어 내부로의 확산이 빠르게 되어서 얇은 막의 형성이 잘 이루어지지 않고, 나중에 투입된 단량체들은 코어 내에서 자신들의 새로운 영역을 형성하게 된다.

<38> 본 발명에 의해 제공되는 토너는 코어-셀 구조를 가지며, 현탁중합 법에 의하여 제조된다.

<39> (1) 토너의 코어 제조 단계

<40> 수계에 분산제를 수용액 기준으로 0.01 내지 10중량부와 계면활성제 0.01 내지 10중량부를 준비하고, 방향족 비닐계 단량체를 단량체 혼합물 전체에 대하여 30 내지 90중량부, 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체 또는 디엔계 단량체 중에서 선택된 1종 이상을 단량체 혼합물 전체에 대하여 5 내지 70중량부, 그리고 산성 또는 염기성 올레핀계 단량체를 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.1 내지 20중량부를 포함하여 이루어지는 바인더 수지 단량체를 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.1 내지 20 중량부; 친수성 단량체 또는 친수성 고분자를 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.1 내지 20중량부; 분자량조절제를 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.1 내지 8중량부; 컬러 안료를 단량체 혼합물 전체에 대하여 1 내지 20중량부; 왁스를 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.01 내지 30중량부; 극성 그래프팅제를 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.001 내지 10중량부; 전하조절제를 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.01 내지 20중량부; 및 중합개시제를 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.01 내지 5중량부; 포함하는 단량체 복합체를 수계 분산액의 1 내지 60중량부로 준비한 혼합물에 전단력을 가하면서 현탁중합하여 토너 코어를 제조한다.

<41> (2) 토너의 셀 형성 단계

- <42>      상기 (1) 단계에서 제조된 코어에 스티렌계 단량체 1 내지 30중량부와 가교제 0 내지 5 중량부를 투입하여 셀을 형성시킴으로써 코어-셀 구조의 토너를 제조한다.
- <43>      (3) 후처리 단계
- <44>      상기 (2)단계에서 제조된 코어-셀 구조의 토너를 포함하는 용액에서 분산제를 적당한 방법으로 제거하고, 이를 세정공정과 필터링 공정을 반복하여 토너를 분리한 후, 진공 오븐을 이용하여 상온에서 48시간 동안 건조하여 최종 토너 입자를 얻는다. 안료와 전하밀도의 정도는 투입되는 친수성 단량체, 고분자의 종류, 또는 고분자의 양에 의해 조절될 수 있다.
- <45>      상기에서, 단량체로는 방향족 비닐계와 아크릴레이트계, 메타크릴레이트계 또는 디엔계 단량체들 중에서 선택된 1종 이상을 사용하며, 선택적으로 산성이나 염기성 올레핀계 단량체를 사용할 수 있다.
- <46>      상기 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, 모노클로로스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌 등을 들 수 있는데, 이들을 단독 또는 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 방향족 비닐계 단량체는 단량체 혼합물 전체에 대하여 30 내지 90중량부로 사용하는 것이 바람직하다. 방향족 비닐계 단량체의 함량을 30 내지 90중량부로 제한하는 이유는 중합된 토너의 Tg를 맞추기 위함으로 일반적으로 방향족 비닐계 단량체를 30중량부 미만으로 사용하는 경우에는 토너의 Tg가 너무 낮게 나와 프린팅 시 토너가 퓨징롤러(fusing roller)에 달라 붙게 되고, 이로 인하여 hot-offset과 같은 문제가 발생할 수 있으며 90중량부 이상인 경우에는 토너의 Tg가 너무 높게 되어 프린팅 시 토너가 충분히 녹지않아 종이 위로의 정착성이 많이 떨어지는 문제점이 발생하게 된다.

- <47>      상기 아크릴레이트계 단량체로는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등을 들 수 있고, 메타크릴레이트계 단량체로는 메틸 메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 등을 들 수 있으며, 디엔계 단량체로는 부타디엔, 이소프렌 등을 들 수 있는데, 이들을 단독 또는 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 단량체는 단량체 혼합물 전체에 대하여 5 내지 70중량부로 사용하는 것이 바람직하다. 여기에서 5~70중량부로 한정함도 위의 방향족 비닐계 단량체에서 언급했듯이 토너의 Tg를 적정 수준에 맞추어 프린팅 시 발생할 수 있는 문제점을 방지하기 위함이다.
- <48>      상기 산성 올레핀계 단량체로는 카르복실기를 가진  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌 화합물 등을 들 수 있고, 염기성 올레핀계 단량체로는 아민기나 4차 암모늄기를 가진 지방족 알코올의 메타크릴산 에스테르계, 메타크릴 아미드계, 비닐 아민계, 디알릴 아민계, 그의 암모늄염 등을 들 수 있는데, 이들을 단독 또는 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 산성 올레핀계 단량체와 염기성 올레핀계 단량체는 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.1 내지 20중량부로 사용하는 것이 바람직하다. 여기서 산성 올레핀계 단량체와 염기성 올레핀계 단량체는 표면의 대전특성을 향상을 위하여 첨가되어 지는데 20중량부를 넘어서게 되면 토너 중합 시 반응 안정성에 나쁜 영향을 미치게 되어 중합 후 많은 양의 응고물(coagulum)이 발생하게 되는 문제점이 있다.
- <49>      상기 친수성 단량체로는 아크릴산, 메틸메타크릴레이트, 아세테이트 등을 들 수 있는데, 이들을 단독 또는 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 친수성 단량체는 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.1 내지 20중량부로 사용하는 것이 바람직하다. 0.1중량부 미만일 경우에는 우리가 얻고자 하는 효과 즉 토너표면으로의 전하조절제와 안료를 효과적으로 위치시키지 못하

며 20중량부를 초과하는 경우에는 수상에서 반응하는 현탁중합에서는 반응안정성이 떨어지는 문제점이 있다.

- <50>      상기 친수성 고분자로는 폴리에스테르계, 스티렌 아크릴계 등을 들 수 있는데, 이들을 단독 또는 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 친수성 고분자는 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.1 내지 20중량부로 사용하는 것이 바람직하다. 0.1중량부 미만인 경우에는 친수성 고분자가 토너의 표면위에 효율적으로 코어 위에 고분자 막을 구성하지 못하며 20중량부를 초과하는 경우에는 중합 시 상분리가 일어나서 반응 안정성이 깨지는 문제가 발생한다.
- <51>      상기 중합개시제로는 유용성 개시제와 수용성 개시제를 사용할 수 있다. 구체적인 예로는 비스이소부티로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴 등의 아조계 개시제; 벤조일퍼록사이드, 라우로일퍼록사이드 등의 유기 퍼록사이드; 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 통상적인 수용성 개시제이다. 중합개시제의 양은 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.01 내지 5중량부로 사용하는 것이 바람직한데, 0.01중량부 미만일 경우에는 미반응 물질이 남으며 5중량부를 초과하는 경우에는 반응 속도가 너무 빨라 반응 안정성이 저하되는 문제가 발생한다.
- <52>      상기 분자량조절제로는 t-도데실 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄 등의 메르캅탄계 화합물을 사용할 수 있는데, 이들을 단독 또는 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 분자량조절제는 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.1 내지 8중량부가 바람직하다. 분자량조절제는 분자량을 낮춤으로 프린팅시 토너의 정착성을 더욱 향상시키기 위하여 첨가되어 지는데 이는 필요에 따라 넣지않을 수도 있다. 또한 8중량부를 초과하는 경우에는 분자량이 너무 낮게 되어 프린팅시 hot-offset이 발생하게 된다.
- <53>      상기 안료로는 금속 분말형 안료, 금속물 산화형, 카본형, 황화물형, 크롬염형, 페로 시아니드형 등의 무기 안료; 아조형, 산성 염료형, 염기성 염료형, 모단트 염료형,

프탈로시아닌, 퀴나크리돈형, 디옥산형 등의 유기 안료 등을 들 수 있는데, 이들을 단독 또는 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 안료는 단량체 혼합물 전체에 대하여 1 내지 20중량부가 바람직하다. 안료가 1중량부 미만인 경우에는 우리가 원하는 색을 충분히 구현할 수 없으며, 20중량부를 초과하는 경우에는 단량체와 안료 사이의 분산에 어려움이 따른다.

<54>      상기 전하 조절제로는 양이온성 전하 조절제로서 니그로신형의 전자 받개 염료, 고지방족의 금속염, 알콕시 아민, 킬레이트, 4차 암모늄염, 알킬아미드, 불소 처리 활성제, 나프탈렌산의 금속염 등이나 음이온성 전하 조절제로서 전자 받개 유기착물, 염소화된 파라핀, 염소화된 폴리에스테르, 과량의 산을 함유한 폴리에스테르, 구리 프탈로시아닌의 설폰닐아민, 설폰산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자 등을 들 수 있는데, 이들을 단독 또는 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 전하 조절제는 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.01 내지 20중량부가 바람직하다. 0.01중량부 미만인 경우에는 프린팅시 필요한 충분한 전하밀도를 가지지 못하며 20중량부를 초과하는 경우에는 필요 이상으로 높은 전하밀도를 가지게 되어 프린팅시 화상이 오히려 저하되는 현상을 가져온다.

<55>      상기 분산제로는 무기분산제, 수용성 유기 고분자 분산제 등을 들 수 있다. 구체적인 예로 무기분산제는 인산 칼슘염, 마그네슘염, 친수성 실리카, 소수성 실리카, 콜로이달 실리카 등이 있고, 수용성 유기 고분자 분산제는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬페놀에테르, 소비탄지방산 에스테르, 폴리옥시알킬렌 지방산 에스테르, 글리세린 지방산 에스테르, 폴리비닐 알코올, 알킬 셀룰로오스, 폴리 비닐 피롤리돈 등의 비이온성 고분자 분산제; 및 폴리아크릴 아미드, 폴리비닐 아민, 폴리비닐 아민 N-옥사이드, 폴리비닐 암모늄염, 폴리디알킬디알릴 암모늄염, 폴리아크릴산, 폴리스티렌 설폰산, 폴리아크릴산염, 폴리스티렌 설폰산염, 폴리아미노알킬 아크릴산염 등의 이온성 고분자 분산제; 이다. 상기 분산제를

단독 또는 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 분산제는 수용액 전체에 대하여 0.01 내지 10중량부가 바람직하다. 0.01중량부 미만일 경우에는 현탁중합시 반응안정성이 깨지며 10중량부를 초과하는 경우에는 우리가 필요로 하지않는 부반응물(에멀전입자)의 형성이 증가하며, 또한 우리가 구현하고자 하는 토너입자의 사이즈보다 작게 되는 문제점이 발생한다.

<56>      상기 음이온성 계면활성제로는 지방산염, 알킬 황산에스테르염, 알킬아릴 황산에스테르염, 디알킬 설포숙신산염, 알킬 인산염 등을 들 수 있는데, 이들을 단독 또는 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 음이온성 계면 활성제는 수용액 전체에 대하여 0.001 내지 20중량부가 바람직하다. 0.001중량부 미만일 경우에는 현탁중합시 반응 안정성이 깨지며 20중량부를 초과하는 경우에는 본 발명에서 필요로 하지 않는 부반응물(에멀전입자)의 형성이 증가하며, 또한 구현하고자 하는 토너입자의 사이즈보다 작게 되는 문제점이 발생한다.

<57>      상기 극성 그래프팅제로는 에틸렌 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6 헥사메틸렌 디아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 1,1,1-트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 트릴알릴아민 등을 들 수 있는데, 이들을 단독 또는 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 극성 그래프팅제는 단량체 전체에 대하여 0.001 내지 10중량부가 바람직하다. 0.001중량부 미만인 경우에는 코어 위에 만들어지는 딱딱한 부분의 셀을 형성하지 못하며 10중량부를 초과하는 경우에는 10중량부를 초과하는 경우에는 코어에서 젤화가 많이 이루어져 프린팅시 토너의 정착성이 떨어지는 문제점이 발생한다.

<58>      상기 왁스로는 석유 정제 왁스, 천연 왁스, 합성 왁스를 들 수 있으나, 특별히 이들에 한정되지 않는다. 구체적인 예로 석유 정제 왁스는 파라핀 왁스, 아이크로크리스탈린 왁스, 세레신 왁스 등이며, 천연왁스는 카르누바 왁스 등이고, 합성 왁스는 폴리 에틸렌, 폴리 프로필렌 등인데, 이들을 단독 또는 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 왁스는 단량체 전체

에 대하여 0.01 내지 30중량부가 바람직하다. 0.01중량부 미만인 경우에는 프린팅시 정착성과 왁스가 토너표면 위로 번지는 현상이 떨어지며 30중량부를 초과하는 경우에는 반응안정성이 떨어지는 문제점이 발생한다

<59> 이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<60> [실시예 1]: 친수성 단량체 및 극성그래프팅제를 이용한 단일막 구조의 토너 제조

<61> (1) 토너의 코어 제조 단계

<62> 내용적 500ml의 반응기에 폴리 비닐 알코올 10g과 도데실벤젠 황산에스테르 나트륨염 1g을 증류수 400g으로 녹인 수용액을 준비하고, 반응온도인 70℃의 온도로 높였다.

<63> 또한, 다른 용기에 스티렌 160g, 부틸 아크릴레이트 36g, 아크릴산 4g, 알릴메타크릴레이트 4g, n-도데실 메르캅탄 0.02g 및 시안안료 10g을 넣고, 비드밀로 2,000rpm의 속도로 2시간 동안 교반한 후, 비드를 제거하여 단량체 혼합물 105g을 준비하였다. 준비한 혼합물을 70℃의 물 증탕에 넣어 온도를 높인 후, 설폰산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자전하조절제 1g, 파라핀 왁스 5g을 넣고 20분 동안 교반하여 충분히 녹였다. 충분히 녹인 단량체 혼합물에 중합개시제인 아조비스이소부티로니트릴 2g을 넣고 5분 동안 교반시켜 반응물을 준비하였다.

<64> 반응물을 위에서 준비한 수용액에 투입하여 호모게나이저로 10,000rpm의 속도로 20분 동안 교반하면서 반응을 지속시켰다. 20분 후에 일반 교반기로 600rpm의 속도로 15시간 동안 교반하여 코어를 제조하였다.

<65> (2) 후처리 단계

<66> 최종 토너를 물로 충분히 세정-필터링을 반복하여 분산제를 제거하고 진공 건조하여 토너를 제조하였다.

<67> [실시에 2]: 친수성 단량체 및 극성그래프팅제를 이용한 이중막 구조의 토너 제조

<68> (1) 토너의 코어 제조 단계

<69> 내용적 500ml의 반응기에 폴리 비닐 알코올 10g과 도데실벤젠 황산에스테르 나트륨염 1g을 증류수 400g으로 녹인 수용액을 준비하고, 반응온도인 70℃의 온도로 높였다.

<70> 또한, 다른 용기에 스티렌 160g, 부틸 아크릴레이트 36g, 아크릴산 4g, 알릴메타크릴레이트 4g, n-도데실 메르캅탄 0.02g 및 시안안료 10g을 넣고, 비드밀로 2,000rpm의 속도로 2시간 동안 교반한 후, 비드를 제거하여 단량체 혼합물 105g을 준비하였다. 준비한 혼합물을 70℃의 물 중탕에 넣어 온도를 높인 후, 설펜산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자전하조절제 1g, 파라핀 왁스 5g을 넣고 20분 동안 교반하여 충분히 녹였다. 충분히 녹인 단량체 혼합물에 중합개시제인 아조비스이소부티로니트릴 2g을 넣고 5분 동안 교반시켜 반응물을 준비하였다.

<71> 반응물을 위에서 준비한 수용액에 투입하여 호모게나이저로 10,000rpm의 속도로 20분 동안 교반하면서 반응을 지속시켰다. 20분 후에 일반 교반기로 600rpm의 속도로 15시간 동안 교반하여 코어를 제조하였다.

<72> (2) 토너의 셸 형성 단계

<73> 내용적 500ml의 반응기에 (1) 단계에서 제조한 코어, 단량체로 스티렌 20g, 가교제로 디비닐벤젠 0.12g 및 중합개시제로 아조비스이소부티로니트릴 0.4g을 녹여 투입하여 셀을 형성시킴으로써 최종 토너를 제조하였다.

<74> (3) 후처리 단계

<75> 최종 토너를 물로 충분히 세정-필터링을 반복하여 분산제를 제거하고 진공 건조하여 토너를 제조하였다.

<76> [실시예 3] 친수성 고분자 및 극성 그래프팅제를 이용한 이중막 구조의 토너 제조

<77> (1) 토너의 코어 제조 단계

<78> 내용적 500ml의 반응기에 증류수 400g으로 콜로이달 실리카 10g을 분산시킨 수용액을 준비하고, 반응온도인 70℃의 온도로 높였다.

<79> 또한, 다른 용기에 스티렌 160g, 부틸 아크릴레이트 36g, 알릴메타크릴레이트 4g, n-도데실 메르캅탄 0.02g, 폴리에스테르 8g 및 시안안료 10g을 순차적으로 넣고, 비드밀로 2,000rpm의 속도로 2시간 교반한 후, 비드를 제거하여 단량체 혼합물 105g을 준비하였다. 준비한 혼합물을 70℃의 물 증탕에 넣어 온도를 높인 후, 설펜산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자전하조절제 1g, 파라핀 왁스 5g을 넣고 20분 동안 교반하여 충분히 녹였다. 충분히 녹인 단량체 혼합물에 중합개시제인 아조비스이소부티로니트릴 2g을 넣고 5분 동안 교반시켜 반응물을 준비하였다.

- <80>        반응물을 위에서 준비한 수용액에 투입하여 호모게나이저로 10,000rpm의 속도로 20분 동안 교반하면서 반응을 지속시켰다. 20분 후에 일반 교반기로 600rpm의 속도로 15시간 동안 교반하여 코어를 제조하였다.
- <81>        (2) 후처리 단계
- <82>        최종 토너를 물로 충분히 세정-필터링을 반복하여 분산제를 제거하고 진공 건조하여 토너를 제조하였다.
- <83>        [실시예 4]: 극성 그래프팅제 및 친수성 고분자를 이용한 삼중막 구조의 토너 제조
- <84>        (1) 토너의 코어 제조 단계
- <85>        내용적 500ml의 반응기에 증류수 400g으로 콜로이달 실리카 10g을 분산시킨 수용액을 준비하고, 반응온도인 70℃의 온도로 높였다.
- <86>        또한, 다른 용기에 스티렌 160g, 부틸 아크릴레이트 36g, 알릴메타크릴레이트 4g, n-도데실 메르캅탄 0.02g, 폴리에스테르 8g 및 시안안료 10g을 순차적으로 넣고, 비드밀로 2,000rpm의 속도로 2시간 교반한 후, 비드를 제거하여 단량체 혼합물 105g을 준비하였다. 준비한 혼합물을 70℃의 물 증탕에 넣어 온도를 높인 후, 설펜산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자 전하조절제 1g, 파라핀 왁스 5g을 넣고 20분 동안 교반하여 충분히 녹였다. 충분히 녹인 단량체 혼합물에 중합개시제인 아조비스이소부티로니트릴 2g을 넣고 5분 동안 교반시켜 반응물을 준비하였다.

- <87> 반응물을 위에서 준비한 수용액에 투입하여 호모게나이저로 10,000rpm의 속도로 20분 동안 교반하면서 반응을 지속시켰다. 20분 후에 일반 교반기로 600rpm의 속도로 15시간 동안 교반하여 코어를 제조하였다.
- <88> (2) 토너의 셀 형성 단계
- <89> 내용적 500ml의 반응기에 (1) 단계에서 제조한 코어, 단량체로 스티렌 20g, 가교제로 디비닐벤젠 0.12g 및 중합개시제로 아조비스이소부티로니트릴 0.4g을 녹여 투입하여 셀을 형성시킴으로써 최종 토너를 제조하였다.
- <90> (3) 후처리 단계
- <91> 최종 토너를 물로 충분히 세정-필터링을 반복하여 분산제를 제거하고 진공 건조하여 토너를 제조하였다.
- <92> [비교예 1]: 친수성 단량체 및 친수성 고분자를 이용하지 않은 단일막 구조의 토너 제조
- <93> 친수성 단량체 및 친수성 고분자를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1 또는 실시예 3과 동일한 방법으로 토너를 제조하였다.
- <94> [비교예 2]: 친수성 단량체 및 친수성 고분자를 이용하지 않은 이중막 구조의 토너 제조
- <95> 친수성 단량체 및 친수성 고분자를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2 또는 실시예 4와 동일한 방법으로 토너를 제조하였다.
- <96> [비교예 3]: 극성그래프팅제를 이용하지 않은 이중막 구조의 토너 제조

- <97> 극성그래프팅제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 토너를 제조하였다.
- <98> [비교예 4]: 극성그래프팅제를 이용하지 않은 삼중막 구조의 토너 제조
- <99> 극성그래프팅제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 토너를 제조하였다.
- <100> [비교예 5]: 친수성 단량체와 친수성 고분자 및 극성그래프팅제를 이용하지 않은 이중막 구조의 토너 제조
- <101> 친수성 단량체와 친수성 고분자 및 극성그래프팅제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2 또는 실시예 4와 동일한 방법으로 토너를 제조하였다.
- <102> [시험예 1]: 토너 입자의 크기 측정
- <103> 실시예 1~4 및 비교예 1~2에서 제조된 토너 입자의 크기를 멀티사이저 쿨터 카운터를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- <104> 도 3의 그래프를 보면 실시예 1의 친수성 단량체를 첨가할 경우는 일반적으로 6.1마이크로 정도의 사이즈를 가지는데, 이는 비교예 1의 친수성 단량체를 첨가하지 않을 경우와 동일하다. 이는 친수성 단량체의 경우는 중합시 입자 바깥쪽에 다른 단량체와 랜덤하게 코폴리머를 형성하여 입자의 사이즈에는 큰 영향을 미치지 않기 때문이다. 여기에서 리지드한 층의 셀을

만들면 6.1~7.2로 사이즈가 증가함을 볼 수 있는데, 이는 성공적으로 이중막 구조를 이루었기 때문이다.

<105> 친수성 고분자를 첨가할 경우는 친수성 단량체를 사용했을 경우와 비교하여 토너입자의 크기가 6.1~6.5로 증가했음을 볼 수 있다. 이것은 친수성 고분자가 중합 후 입자 바깥쪽으로 얇은 막을 쌓음으로 사이즈가 증가했기 때문이다. 또한 여기에서 내후성을 위하여 다시 한번 딱딱한 부분의 셀을 만들게 되면 사이즈는 6.5~7.5로 증가하는데, 이는 친수성 고분자 위로 또 다른 막이 형성됨을 의미한다.

<106> [시험예 2]: 토너 입자의 형상 측정

<107> 실시예 2~4 및 비교예 3~5에서 제조된 토너 입자의 형상을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

<108> 도 4(a)의 SEM 사진을 보면 극성 그래프팅제를 사용하여 딱딱한 부분의 셀을 만든 실시예 2 및 4의 경우에는 굴곡이 거의 없는 표면을 가진 구형의 입자모양을 나타낸다. 이는 실시예1 및 비교예 1 및 2도 같은 모양을 나타낸다. 하지만 SEM에서 막의 형성 유무를 알기는 어렵고 앞에서 언급한 사이즈의 차이를 통해 간접적으로 막의 형성유무를 알 수 있다.

<109> 도 4(b)의 SEM 사진을 보면 친수성 고분자를 넣은 실시예 3의 경우에는 입자의 표면이 앞의 경우와는 달리 굴곡이 나타남을 볼 수 있다. 여기에서 우리는 친수성 고분자가 토너의 바깥쪽에서 새로운 막을 형성하고 있음을 간접적으로 알 수 있다.

<110> 도 4(c)의 SEM 사진을 보면 극성 그래프팅제를 넣지 않고 딱딱한 층의 셀을 만들었을 경우에는 사진에서 볼 수 있듯 명암이 나타난다. 여기서 검은색 부분은 셀을 형성하기 위하여 들

어간 스티렌계 단량체가 막을 효율적으로 이루지 못하고 상대적으로 논-폴라한 코어 내부로 확산되어 들어가면서 생긴 도메인이다.

<111> 실시예 2에 따른 토너의 대략적인 이중막 구조는 도 1에 도시한 바와 같으며, 토너입자의 첫번째 막(4)은 안료와 전하조절제가 표면에 밀집된 소프트 층이며, 두번째 막(5)은 얇은 두께의 껍질이 형성된 리지드(rigid) 층이다. 그리고 실시예 4에 따른 토너의 대략적인 삼중막 구조는 도 2에 도시한 바와 같으며, 첫번째 막(1)은 안료와 전하조절제의 농도가 낮은 소프트 층이며, 두번째 막(2)은 안료와 전하조절제가 밀집된 극성 고분자층이며, 세번째 막(3)은 얇은 두께의 껍질이 형성된 리지드(rigid) 층이다.

<112> [시험예 3]: 토너의 전하량 및 화상농도의 측정

<113> 실시예 1~4 및 비교예 1~5에서 제조된 토너를 표면처리된 실리카 RY200S 2중량부와 혼합한 후 블렌더(blender)에서 3,000rpm의 속도로 3분 동안 교반하여 표면 처리하고, HP4500프린터에서 흡입방법(suction method)로 전하량을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<114> 또한 프린팅 후 인쇄 되어 나오는 종이의 화상농도를 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<115>

【표 1】

샘플번호	전하량( $\mu\text{C/g}$ )	화상농도
실시예 1	-50	1.5
실시예 2	-46	1.5
실시예 3	-54	1.5
실시예 4	-49	1.5
비교예 1	-21	1.3
비교예 2	-19	1.3
비교예 3	-48	1.4
비교예 4	-44	1.4
비교예 5	-19	1.3

<116>      상기 표 1에서 나타낸 바와 같이, 본 발명에서 실시예 1 및 2에서 보면 입자 바깥쪽에 딱딱한 셸이 형성되었을 때 이것이 토너의 전하량에 미치는 영향은 아주 작다. 하지만 친수성 단량체 또는 친수성 고분자를 넣지 않은 비교예 1은 친수성 단량체와 친수성 고분자를 넣은 실시예 1 내지 3에 비하여 전하량과 화상농도 값이 낮게 나타남을 알 수 있다. 위의 결과로 부터 친수성 단량체와 친수성 고분자의 첨가는 토너의 전하량과 색농도에 큰 영향을 미치지만 제일 바깥쪽의 리지드한 막구조는 토너의 전하량과 색농도와는 큰 관계가 없음을 알 수 있다.

<117>      [시험예 4]: 토너의 내수성 및 내후성의 측정

<118>      토너의 제일 바깥쪽을 이루고 있는 셸 부분이 습도와 온도에 얼마나 큰 영향을 미치는지 보기 위하여 항온 항습 실험을 하였다. 고온고습(30℃ / RH 80%) 테스트는 항온 항습기에 카트리지를 넣고 Saturation이 일어나도록 10시간 정도 넣어둔다. 그 후에 프린터를 항온 항습기에 넣고 100매 단기 테스트를 실시하고 웨이스트(waste), Q/M 및 전사효율을 측정한다. 고온고습 평가 전후에 PCR은 모두 클리닝(Cleaning)하였다.

<119>

【표 2】

	소모량(g)	전사율(%)
실시예 1	4.2	73
실시예 2	2.1	94
실시예 3	4.5	70
실시예 4	2.4	91
비교예 1	3.6	82
비교예 2	2.4	91
비교예 3	4.0	76
비교예 4	4.1	75
비교예 5	4.7	69

<120>      상기 표 2에서 나타낸 바와 같이, 리지드한 셀 구조를 가지지 않은 실시예 1과 실시예 3은 리지드한 셀구조를 가진 실시예 2와 실시예 4에 비하여 프린팅시 종이로 전사되지않고, 카트리지에 남는 웨이스트의 양이 매우 많으며 또한 전사율도 매우 떨어짐을 볼 수 있다. 즉 우리는 논-폴라한 셀층이 존재함으로 수분과 온도에 덜 민감함을 볼 수 있다. 또한 친수성 단량체나 고분자가 들어있는 실시예 1~3은 상대적으로 친수성 단량체나 고분자가 들어있지 않은 비교예 1에 비해서도 웨이스트와 전사율이 떨어짐을 볼 수 있다. 이것은 친수성 단량체나 친수성 고분자가 들어가면서 수분에 더 민감해졌기 때문으로 여겨진다. 따라서 습도와 온도변화에 강한 내후성의 토너를 제조하기 위해서는 토너의 제일 바깥쪽에 리지드한 셀구조를 갖추어야 한다.

#### 【발명의 효과】

<121>      이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 이중막 또는 삼중막의 층을 포함함으로써 습도에 의한 염김을 방지하며, 내후성을 향상시킬 수 있는 토너를 제공하는 유용한 발명이다.

<122>      상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

바인더수지 단량체, 분자량조절제, 안료, 전하조절제, 분산제, 음이온성 계면활성제, 왁스, 극성 그래프팅제(polar grafting agent) 및 친수성 단량체를 현탁중합하여 제조됨으로써 단일막 구조를 갖게 됨을 특징으로 하는 토너.

**【청구항 2】**

바인더수지 단량체, 분자량조절제, 안료, 전하조절제, 분산제, 음이온성 계면활성제, 왁스, 극성 그래프팅제(polar grafting agent) 및 친수성 고분자를 현탁중합하여 제조됨으로써 이중막 구조를 갖게 됨을 특징으로 하는 토너.

**【청구항 3】**

바인더수지 단량체, 분자량조절제, 안료, 전하조절제, 분산제, 음이온성 계면활성제, 왁스, 극성 그래프팅제(polar grafting agent) 및 친수성 단량체를 현탁중합하여 단일막 구조를 형성하고, 그 위에 스티렌계 단량체와 가교제를 투입하여 리지드한 층인 셀을 제조하여 이중막 구조를 갖게 됨을 특징으로 하는 토너.

**【청구항 4】**

바인더수지 단량체, 분자량조절제, 안료, 전하조절제, 분산제, 음이온성 계면활성제, 왁스, 극성 그래프팅제(polar grafting agent) 및 친수성 고분자를 현탁중합하여 이중막 구조를 형성하고, 그 위에 스티렌계 단량체와 가교제를 투입하여 리지드한 층인 셀을 제조하여 삼중막 구조를 갖게 됨을 특징으로 하는 토너.

**【청구항 5】**

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 친수성 단량체가 아크릴산, 메틸메타크릴레이트 및 아세테이트로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.1 내지 20중량부 임을 특징으로 하는 토너.

**【청구항 6】**

제2항 또는 제4항에 있어서,

상기 친수성 고분자가 폴리에스테르계 및 스티렌 아크릴계 고분자로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 극성 고분자이며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.1 내지 20중량부 임을 특징으로 하는 토너.

**【청구항 7】**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 극성 그래프팅제가 에틸렌 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6 헥사메틸렌 디아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 1,1,1,-트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 및 트릴알릴아민으로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.001 내지 10중량부 임을 특징으로 하는 토너.

**【청구항 8】**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 바인더 수지 단량체가 방향족 비닐계, 아크릴레이트계, 메타크릴레이트계, 디엔계, 산성 올레핀계 및 염기성 올레핀계 단량체로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.1 내지 20 중량부 임을 특징으로 하는 토너.

#### 【청구항 9】

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 안료가 금속 분말형 안료, 금속물 산화형, 카본형, 황화물형, 크롬염형 및 페로 시아니드형으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 무기 안료; 또는

아조형, 산성 염료형, 염기성 염료형, 모단트 염료형, 프탈로시아니, 퀴나크리돈형 및 디옥산형으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 유기안료;

중에서 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 1 내지 20중량부 임을 특징으로 하는 토너.

#### 【청구항 10】

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전하조절제가 니그로신형의 전자 받개 염료, 고지방족의 금속염, 알콕시 아민, 킬레이트, 4차 암모늄염, 알킬아미드, 불소 처리 활성제 및 나프탈렌산의 금속염으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 양이온성 전하조절제; 또는

전자 받개 유기착물, 염소화된 파라핀, 염소화된 폴리에스테르, 과량의 산을 함유한 폴리에스테르, 구리 프탈로시아닌의 설폰아민 및 설폰산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 음이온성 전하조절제;

중에서 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 20중량 부 임을 특징으로 하는 토너.

#### 【청구항 11】

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분산제가 인산 칼슘염, 마그네슘염, 친수성 실리카, 소수성 실리카 및 콜로이드 실리카로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 무기분산제; 또는

폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬페놀에테르, 소비탄지방산 에스테르, 폴리옥시알킬렌 지방산 에스테르, 글리세린 지방산 에스테르, 폴리비닐 알코올, 알킬 셀룰로오스 및 폴리 비닐 피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 비이온성 고분자 분산제; 및 폴리아크릴 아미드, 폴리비닐 아민, 폴리비닐 아민 N-옥사이드, 폴리비닐 암모늄염, 폴리디알킬디알릴 암모늄염, 폴리아크릴산, 폴리스티렌 설펜산, 폴리아크릴산염, 폴리스티렌 설펜산염 및 폴리아미노알킬 아크릴산염으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 이온성 고분자 분산제; 로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 수용성 유기 고분자 분산제;

중에서 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 10중량 부 임을 특징으로 하는 토너.

#### 【청구항 12】

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음이온성 계면활성제가 지방산염, 알킬 황산에스테르염, 알킬아릴 황산 에스테르염, 디알킬 설포숙신산염 및 알킬 인산염으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되며, 함량이 수용액 전체 중량에 대하여 0.001 내지 20중량부 임을 특징으로 하는 토너.

## 【청구항 13】

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 왁스가 파라핀 왁스, 아이크로크리스탈린 왁스 및 세레신 왁스로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 석유 정제 왁스;

카르누바 왁스인 천연 왁스; 또는

폴리 에틸렌 및 폴리 프로필렌으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 합성 왁스;

중에서 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 30중량부 임을 특징을 하는 토너.

## 【청구항 14】

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분자량조절제가 메르캅탄계 화합물로서, t-도데실 메르캅탄 및 n-도데실 메르캅탄으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되며, 함량이 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 0.1 내지 8중량부 임을 특징으로 하는 토너.

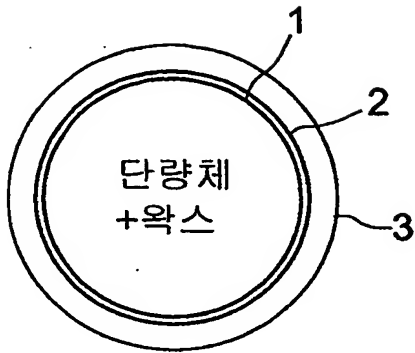
## 【청구항 15】

제3항 또는 제4항에 있어서,

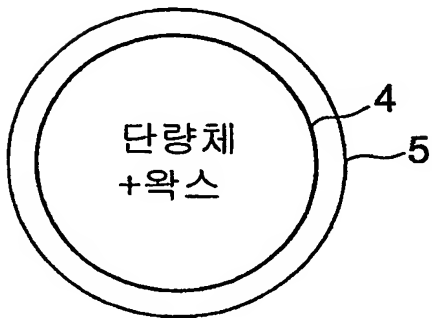
상기 스티렌계 단량체와 상기 가교제의 함량은 각각 1 내지 30중량부 및 0 내지 5중량부 임을 특징으로 하는 토너.

【도면】

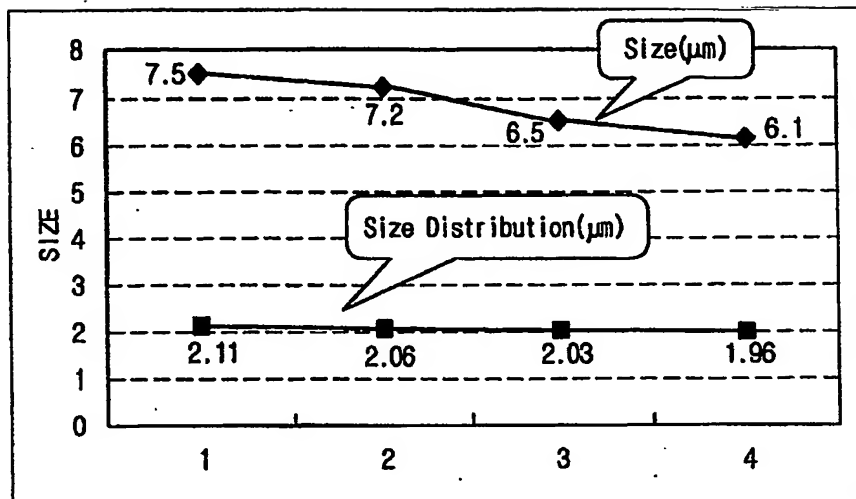
【도 1】



【도 2】



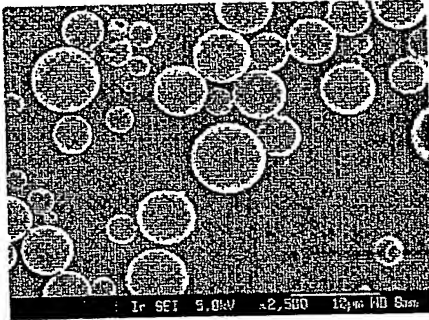
【도 3】



1: 실시예 4, 2: 실시예 2 및 비교예 2, 3: 실시예 3, 4: 실시예 1 및 비교예 1

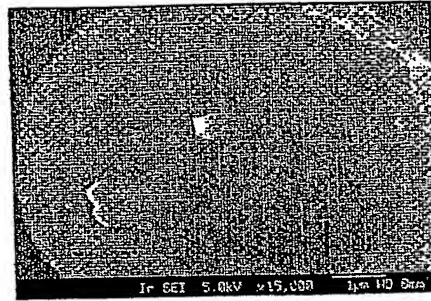
【도 4】

(a)



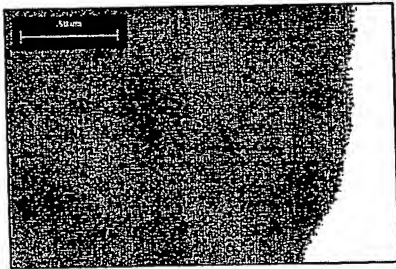
실시예 2 및 실시예 4

(b)



실시예 3

(c)



비교예 3~5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY:**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**